

学校编码: 10384
学 号: 200433017

分类号____密级____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

低浓度 DMF 回收和处理的研究

Study on Recovery and Treatment of DMF from Its Dilute
Aqueous Solution

陈 强

指导教师姓名: 黎 四 芳 副教授

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期:

论文答辩时间:

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

200 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文, 是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果, 均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人 (签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密 (), 在年解密后适用本授权书。
2. 不保密 ()

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名: 日期: 年 月 日

导师签名: 日期: 年 月 日

摘 要

二甲基甲酰胺 (DMF) 是一种重要的有机溶剂, 被广泛应用于合成革生产、聚丙烯腈抽丝、丁二烯抽提等工艺中。DMF 性质稳定, 生物降解性差, 能够刺激损害人的眼睛, 并造成肝功能障碍, 美国已确定 DMF 为人体可能致癌物质。中国每年仅合成革工业排放的 DMF 废水就达到 1 亿吨左右, 对环境造成严重污染, DMF 在我国地面水质标准中允许最高浓度为 25mg/L。目前对于低浓度 DMF 废水主要以降解去除为主, 处理效果不理想, 另外, 由于 DMF 是一种有价值的化工产品, 这样随废水排放掉也造成了资源的巨大浪费。

在非中性条件和加热条件下, DMF 在水溶液中容易发生水解反应。而且对于 10wt% 以下浓度的废水, 用精馏的方法回收 DMF 能耗很大。

本文在循环经济思想的指导下, 分别研究了溶剂萃取法、膜吸附法处理 DMF 废水, 试图对废水中的大部分 DMF 进行资源化回收利用, 实现污染零排放。

利用溶剂萃取法处理浓度为 100g/L DMF 废水, 使废水中的 DMF 转移到有机相中, 有机相中富集 DMF 后, 再用减压蒸馏的方法回收得到高纯度的 DMF。考察了萃取剂及稀释剂类型、用量的影响。结果表明: 高沸点溶剂邻仲丁基苯酚作为萃取剂, 环己烷作为稀释剂, 3 级萃取后废水中的 DMF 浓度从 100 g/L 降至 1.02 g/L, DMF 回收率达 95% 以上, 回收的 DMF 的纯度达 99%。

膜处理废水是一种新型的方法。但利用膜处理 DMF 废水的相关报道很少, 本文首次对膜吸附 DMF 进行系统的研究, 主要处理的对象是浓度为 10 g/L 以下的 DMF 废水, 分别考虑致孔剂类型及用量、温度、交联度等对多孔交联壳聚糖膜吸附 DMF 的影响。结果表明: 采用硅胶 (10~40 μ) 作为致孔剂, 硅胶 (10~40 μ) 和壳聚糖的质量比为 10:1 时取得最好的吸附效果, 每克壳聚糖膜可以吸附 DMF 145mg。交联度的增大降低了多孔交联壳聚糖膜的吸附效果。

关键字: 二甲基甲酰胺; 萃取; 多孔壳聚糖膜; 交联

厦门大学博士论文摘要库

ABSTRACT

Dimethylformamide (DMF) is widely used in leather industry, polyacrylonitrile fiber spinning and butadiene extraction craft as an important organic solvent. Wastewater containing DMF only from leather industry is about one billion tons per year in China. DMF may cause environment problem because of its stable chemical property and bad biodegradation and is harmful to person's eyes and liver. DMF is confirmed as the potential substance that causes cancer in USA. 25mg/L is the highest concentration of DMF in water permitted by the Chinese government. Now the degradation is the major method for middle and low concentration DMF wastewater, but this treatment is far from satisfaction. Furthermore, it also brings about resource waste.

Under conditions of non-neutral solution and heating, DMF in the solution will easily generate hydrolysis reaction. Furthermore, the energy consumption will increase rapidly for recovery of DMF by distillation from wastewater with DMF concentration less than 10wt%.

Under the direction of loop economics, DMF wastewater treatment using extraction and cross-linked macroporous chitosan membrane adsorption was investigated respectively and try to carry out resource recovery from DMF wastewater and harmless disposition in this paper.

The initial concentration of DMF wastewater is 100 g/L. The solvent extraction transfers DMF into organic phase. After enrichment of DMF, it will get highly purified DMF after distillation under reduced pressure. The effect of different extractants and diluents, dosage of them and DMF initial concentration on extraction efficiency was studied. The results showed that high boiling extractant o-sec-butyl phenol with cyclohexane as diluent reduce DMF concentration of wastewater from 100 g/L to 1.02 g/L, yield of DMF recovery is more than 95%, the purity of DMF is more than 99%.

Wastewater treatment by membranes is a new method. But treatment of DMF wastewater with membranes technology is reported rarely. It is the first time to study the

treatment of DMF wastewater with macroporous chitosan adsorption membrane. In this paper 10g/L DMF water solution was treated by cross-linked macroporous chitosan membranes using 10~40 μ silica gel as porous agent. The results show that the best adsorption result of 145 mg DMF/g membrane is achieved when the mass ratio of silica gel and chitosan is 10:1. The adsorption capacity is decreased with the increase of cross linkage of macroporous chitosan.

Key Words: Dimethylformamide; extraction; macroporous chitosan membranes; cross linking.

目 录

第一章 绪论	1
1.1 选题背景及意义	1
1.2 DMF 性质和应用	3
1.3 DMF 废水国内外处理现状	4
1.3.1 物化法	4
1.3.2 生化法	6
1.3.3 超临界水氧化法	7
1.3.4 化学法	7
1.4 本文主要研究内容	8
第二章 实验部分	9
2.1 试验试剂和仪器	9
2.2 分析方法	10
2.2.1 分光光度法测定废水中二甲基甲酰胺	10
2.2.2 酚羟基的测定	11
2.2.3 壳聚糖脱乙酰度的测定	12
2.2.4 多孔壳聚糖膜孔隙率的测定	13
2.3 试验内容	13
第三章 结果与讨论	15
3.1 溶剂萃取回收 DMF	15
3.1.1 萃取剂的选择	15
3.1.2 氯仿萃取实验	17
3.1.2.1 氯仿萃取回收 DMF	17
3.1.2.2 小结	20
3.1.3 百里酚萃取实验	20
3.1.3.1 百里酚萃取回收 DMF	20
3.1.3.2 稀释剂对百里酚萃取回收 DMF 的影响	22

3.1.3.3 小结	27
3.1.4 邻仲丁基苯酚萃取实验	27
3.1.4.1 邻仲丁基苯酚萃取回收 DMF	27
3.1.4.2 稀释剂对邻仲丁基苯酚萃取回收 DMF 的影响	28
3.1.4.3 小结	30
3.1.5 萃取动力学过程	30
3.1.6 小结	31
3.2 多孔交联壳聚糖膜吸附 DMF	32
3.2.1 溶液配制及壳聚糖参数	32
3.2.2 多孔壳聚糖膜	33
3.2.2.1 多孔壳聚糖膜的制备及溶解性能	33
3.2.2.2 SEM 分析	33
3.2.2.3 硅胶和壳聚糖的质量比对膜孔隙率的影响	36
3.2.2.4 硅胶和壳聚糖的质量比对吸附效果的影响	36
3.2.2.5 温度对吸附效果的影响	38
3.2.2.6 吸附时间对吸附效果的影响	39
3.2.2.7 吸附等温线	40
3.2.2.8 多孔壳聚糖膜的再生和重复使用性能	42
3.2.2.9 吸附机理	43
3.2.3 多孔交联壳聚糖膜	43
3.2.3.1 多孔交联壳聚糖膜的制备及溶解性能	43
3.2.3.2 反应机理	44
3.2.3.3 SEM 分析	45
3.2.3.4 IR 分析	49
3.2.3.5 交联条件对多孔交联壳聚糖膜孔隙率的影响	50
3.2.3.6 交联条件对吸附效果的影响	50
3.2.4 小结	52
第四章 结论	53

附录：试验数据总汇.....	55
参考文献.....	61
致谢.....	67

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Chapter 1 Preface.....	1
1.1 Background and importance of selected topic.....	1
1.2 Properties and application of DMF.....	3
1.3 Introduction to treatment of DMF wastewater.....	4
1.3.1 Physicochemical technique.....	4
1.3.2 Biochemical technique.....	6
1.3.3 Supercritical water oxygenation technique.....	7
1.3.4 Chemical technique.....	7
1.4 Content.....	8
Chapter 2 Experimental.....	9
2.1 Materials and apparatus.....	9
2.2 Analytical technics.....	10
2.2.1 Spectrophotometry of DMF.....	10
2.2.2 Titration of phenol.....	11
2.2.3 Titration of D.D.....	12
2.2.4 Test of membrane porosity.....	13
2.3 Experiment content.....	13
Chapter 3 Result and discussion.....	15
3.1 Recovery of DMF by solvent extraction.....	15
3.1.1 Selection of extractant.....	15
3.1.2 Chloroform as extractant.....	17
3.1.3 Thymol as extractant.....	20
3.1.4 O-sec-butyl phenol as extractant.....	27
3.1.5 Dynamics of extraction.....	30
3.1.6 Conclusion on recovery of DMF by solvent extraction.....	31

3.2 Adsorption of DMF by cross-linked macroporous chitosan membranes.....	32
3.2.1 Preparation and parameters of Chitosan.....	32
3.2.2 Macroporous chitosan membranes.....	33
3.2.3 Cross-linked macroporous chitosan membranes.....	43
3.2.4 Conclusion on adsorption of DMF by cross-linked macroporous chitosan membranes.....	52
Chapter 4 Conclusion.....	53
Appendix: Data collecting.....	55
Reference.....	61
Acknowledgement.....	67

第一章 绪论

1.1 选题背景及意义

近年来,随着石油化工、塑料、合成纤维、焦化、印染等工业的迅速发展,各种难生物降解的有机废水相应增多,它们进入环境水体给环境造成了严重的污染,影响人们的生活质量,威胁着人类的生存,并且废水中含有大量的有用物质,直接排放造成了资源的巨大浪费。因此 20 世纪 90 年代以来,学者和政府部门在实施可持续发展战略的旗帜下,越来越认识到当代资源、环境问题的严峻性,为此提出了以资源回收利用技术、环境无害化技术为主要载体的循环经济,以环境友好的方式利用资源、保护环境和发展经济,实现污染排放资源化和无害化。而在循环经济的影响下,废水的资源化和无害化成为当今水处理研究的热点领域。

工业废水中的污染物来自生产工艺,或者是残余的原料,或者是副产品和产品的残留。存在于各行各业(制药、农药、化工、味精、造纸废水等),因此种类繁多,其主要特点是性质稳定,有潜在的三致危险(致癌、致突变、有毒性)。而我国大多数化工企业产品多、吨位低、原材料消耗高、工艺技术及管理操作水平落后、生产过程中排放的废水量大,污染物浓度高,这些物质如果随着废水排入环境水体,造成资源和能源的极大浪费以及严重的环境污染:从工业生态学的角度分析,工业废水中的“废物”不再是“无用的”,而是“没有完全利用的物质”,是“放错了地方的宝贝”;如果对废水进行资源化处理,即对废水中的污染物加以回收利用或综合利用,实现“变废为宝、化害为利”,可以同时取得良好的环境和经济效益。废水的资源化利用,在国外已有近百年的历史,许多技术已经成熟;我国也有许多科研工作者致力于废水资源化的研究和开发,据统计,2000年废水的资源化利用当年实现销售产值29.6亿元,销售收入27.6亿元,销售利润3.2亿元。

在废水的诸多处理方法中,传统的处理方法有物理吸附法^[1,2]、萃取法^[3]、混凝沉淀法^[4,5]、生物降解法^[6]、一般化学法^[7]、电解法^[8]和 Fenton 试剂氧化法等^[9],随着科学技术的发展,近些年又涌现出了许多新兴的处理方法,如:超临界水氧化法^[10,11]、固定化细胞技术^[12]、基因工程新技术^[13]。以及多相和均相光催化氧化技术^[14,15]。

在以上废水处理方法中,可以用于废水资源化的方法有物理吸附法、萃取法、混

凝沉淀法、一般化学法和电解法；可以用于废水无害化处理的技术有生物降解法、Fenton 试剂氧化法、光催化氧化法和超临界水氧化法等。

在废水资源化处理方面，张全兴等^[16]采用 CHA-111 大孔吸附树脂固定床处理 T-50 石油酯生产中产生的高浓度含酚废水，经树脂吸附后，酚总去除率>99.9%，实现了出水达标排放和废水中酚的富集、回收与资源化。韩文亚等^[17,18]以萃取-反萃取体系处理染料中间体 1-2-4 酸、2-3 酸生产废水，不仅降低了废水的 COD，同时回收废水中的中间产物和染料中间体。崔世海等^[19]采用络合萃取法处理 4-硝基间甲酚废水，一次萃取率达到 99.9%以上，萃余水相中酚含量达到国家排放标准，实现资源化且无二次污染。杜仰民等^[20]利用混凝沉淀法处理洗毛废水，经过混凝沉淀后的污泥通过物理或化学处理，每吨废水可回收羊毛脂 0.7~1.2kg。程芳琴等^[21]采用化学沉淀剂氯化镁和磷酸二氢钠处理焦化废水中的氨氮，可获得较高的氨氮去除率，处理焦化废水过程中剩余的磷酸铵镁沉淀物是一种很有价值的缓释肥。于秀娟等^[22]利用电解法处理镀镍老化液，回收老化液中的镍离子，镍的回收率可以达到 97.5%，同时废液中总有机碳去除率达到 97.3%，实现了废水的资源化与无害化。

在废水无害化处理方面，李天琪等^[23]采用活性污泥法处理高浓度的表面活性剂 (LAS) 废水，进水 COD 为 12615mg/L、LAS 为 2059mg/L，最终出水 COD 和 LAS 分别为 67.4mg/L 和 3.9mg/L，相应的去除率为 99.5%和 99.8%。卢义程等^[24]利用 Fenton 试剂处理乳化废水，COD 去除率能够达到 90%，TOC 去除率达到 85%以上。Turchi 等^[25]在 P25 悬浮体系中光催化降解含苯废水，45min 后苯完全降解为 CO₂ 和 H₂O。向波涛等^[26]利用超临界水氧化法处理乙醇废水，反应温度 475~550℃，压力为 22~30MPa，停留时间 0.6~63.7s，最终乙醇被完全氧化为 CO₂。

化工有机废水由于其成分复杂、毒性大等特点，一般用一种污水处理方法很难满足处理要求，因此现在大多数有机废水都采用几种处理技术联合使用，这样可以节省资源且可以高效地处理废水。如：（1）对于高浓度含酚废水可以采用溶剂萃取法回收废水中的酚，处理的出水中还留有相当数量的酚，然后再利用生化法处理出水，达到排放指标^[27]；（2）有机磷废水预处理主要有萃取回收、吸收水解、氧化法等，然后再利用生化法进行处理，最后如要求的水质较高，可以利用砂滤或活性炭吸附处理^[28]。

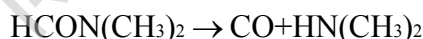
对水处理技术的评价基本要求是：（1）高去除率/回收率；（2）经济实用；（3）能获得稳定的处理水；（4）设备易维修而且操作管理方便；（5）没有二次公害。

1.2 DMF 性质和应用

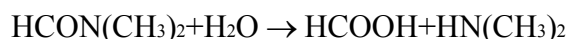
二甲基甲酰胺（DMF）是一种重要的有机溶剂，被广泛应用于合成革生产、聚丙烯腈抽丝、丁二烯抽提等工艺中。DMF性质稳定，生物降解性差，能够刺激损害人的眼睛，并造成肝功能障碍，美国已确定DMF为人体可能致癌物质。中国每年仅合成革工业排放的DMF废水就达到1亿吨左右，对环境造成严重污染，DMF在我国地面水质标准中允许最高浓度为25mg/L。

二甲基甲酰胺（DMF）是一种化学性质稳定、沸点高、性能优良的有机溶剂，密度为 0.94，沸点 152.8℃，凝固点-61℃。DMF 具有很强的溶解能力，被誉为“万能溶剂”。在室温下，DMF 可以与水、醚、醇、酯、酮、氯化烃和芳烃完全混溶。高级不饱和脂肪烃在 DMF 中溶解度很大，但低级烷烃在 DMF 中的溶解度有限。溶于 DMF 中的其它有机化合物还包括生物碱、胺、N-酰苯胺，有机和无机芳香族胺和脂肪族胺^[29]。

DMF 具有良好的热稳定性和化学稳定性，在无酸、碱和某些卤化烃存在时，即使将其加热至沸点也不会分解。因此，在此条件下蒸馏时，不会使之变色和形成酸而造成质量问题。在 350℃或更高温度下，DMF 发生如下分解反应，生成一氧化碳和二甲胺：



在含水溶液中沸腾时，DMF 发生水解，生成甲酸和二甲胺：



在适当条件下，DMF 可以形成许多络合物，其中，DMF 与盐酸、重金属盐、三氧化硫、氟化硼、三氯氧磷等形成稳定络合物的反应具有工业意义^[30]。

DMF 又是一种重要的农药医药中间体，多种气体的吸收剂。在农药上，用以合成杀虫脒。在医药上，用以合成磺胺嘧啶、强力霉素、可的松和维生素 B₆ 等药物，在石油化工中，用作气体吸收剂，用以分离和精制气体，如丁二烯抽提。在聚胺脂合成革生产、聚丙烯腈抽丝工艺中用 DMF 作为溶剂，用 DMF 作为溶剂生产的腈纶具有疏水性好，覆盖性强等优点。因此在以上化工产品生产过程排出的废水中含有大量 DMF，每年仅制革行业排放的含 DMF 废水就约有 1 亿吨^[31~33]。

我国职业性接触毒物危害程度分级确定 DMF 为 II 级（中度危害），并为实验动物

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库